



# AUSLEGESCHRIFT

## 1 263 978

Int. Cl.:

C 14 c

Deutsche Kl.: 28 a - 9

Nummer: 1 263 978

Aktenzeichen: F 23051 IV c/28 a

Anmeldetag: 17. Mai 1957

Auslegungstag: 21. März 1968

1

Es ist bekannt, feinteilige feste Füllstoffe, z. B. Kaolin, Kieselsäure oder Polyvinylchlorid, in Form wäßriger Dispersionen in Leder einzulagern. Diese Mittel füllen bevorzugt die lockeren und schwammigen Teile des Leders. Dadurch wird in erwünschter Weise ein Leder gleichmäßiger Qualität erhalten. Ein Nachteil dieses Verfahrens zum Füllen von Leder ist der, daß keine feste Verankerung der Füllmittel im Leder erfolgt. Die Füllstoffe können daher leicht wieder aus dem Leder ausgewaschen werden.

Die Mitverwendung von Dispergiemitteln, z. B. von Dinaphthylmethandisulfonsaurem Natrium, zur Stabilisierung der Füllmitteldispersion und Förderung des Eindringens der Füllmittel in das Leder ist bereits bekannt. Die Dispergiemittel vermindern die nachteilige leichte Auswaschbarkeit der Füllmittel nicht, sondern erhöhen diese im Gegenteil vielfach.

Es wurde nun ein Verfahren zum Füllen von Leder durch Einlagerung feinteiliger fester Füllstoffe in Gegenwart von Dispergiemitteln gefunden, das eine Einlagerung feinteiliger fester Füllstoffe in Leder unter gleichzeitiger weitgehender Fixierung dieser Füllmittel im Leder ermöglicht. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es erforderlich, daß die Füllstoffe in Gegenwart von solchen wasserlöslichen und durch Säuren fällbaren Produkten als Dispergiemittel, die dadurch erhalten worden sind, daß Dicyandiamid und Formaldehyd, gegebenenfalls in Gegenwart von wasserlöslichen ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder/und wasserlöslichen Mono- oder Polysacchariden oder/und wasserlöslichen Salzen der schwefligen Säure oder/und anderen mit Oxoverbindungen kondensierbaren Substanzen, z. B. Harnstoff oder Melamin, in schwach alkalischer Lösung kondensiert worden waren unter Zusatz eines wasserlöslichen, dispergierend wirkenden Salzes einer organischen Sulfonsäure, insbesondere Natrium vor, während oder nach dieser Kondensation, wobei man die Kondensation höchstens so lange hatte fortschreiten lassen, wie die das angegebene Salz enthaltenden Kondensationsprodukte noch wasserlöslich waren, eingelagert und daß die Leder spätestens am Ende der Behandlung einen pH-Wert kleiner als 7, vorzugsweise von 3,5 bis 5,5, aufweisen, wobei zur Einstellung des genannten pH-Wertes die Leder erforderlichenfalls vor, während oder nach der Einlagerung der Füllstoffe mit Säure oder einer in wäßriger Lösung sauer reagierenden Verbindung behandelt werden. Eine Säurebehandlung ist dann erforderlich, wenn die Leder keinen so großen Säurevorrat besitzen, daß sie am Ende der Behandlung den geforderten pH-Wert aufweisen.

### Verfahren zum Füllen von Leder

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,  
5090 Leverkusen

Als Erfinder benannt:

Dr. Bruno Zorn, 5000 Köln-Flittard;  
Dr. Wolfgang Luck, 5090 Leverkusen;  
Dr. Gustav Mauthe, 7400 Tübingen

2

Die als Dispergiemittel verwendbaren Produkte sind z. B. nach den Angaben der amerikanischen Patentschrift 2 737 504 oder nach den Angaben der deutschen Patentschriften 976 615, 1 044 403 oder nach der deutschen Auslegeschrift 1 068 464 erhalten worden.

Die Anwendung der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Dispergiemittel verwendeten Produkte als Gerb- oder Nachgerbmittel ist bekannt. Als Nachgerbmittel eingesetzt, bewirken sie eine Füllsteigerung des damit behandelten Leders. Die erfindungsgemäße gleichzeitige Anwendung der leicht säurefällbaren Dispergiemittel und der feinteiligen festen Füllmittel ist deswegen vorteilhaft, da die letzteren in einem größeren Ausmaß von den lockeren Teilen des Leders aufgenommen werden. Dadurch wird ein Leder gleichmäßiger Qualität erhalten, ohne daß der Ledercharakter wesentlich verändert wird.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Dispergiemittel verwendeten Produkte leisten in dem Maß einen Beitrag zur Fixierung der Füllstoffe im Leder, indem sie selbst während oder nach dem Einlagerungsprozeß in eine unlösliche Form übergeführt werden. Offenbar werden die Füllstoffe bei dieser Überführung der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Dispergiemittel verwendeten Substanzen in eine unlösliche Form von diesen umhüllt und dadurch mit an der Faser fixiert.

Als Füllstoffe im Sinn dieses Patentes können z. B. feinteilige Kieselsäure, Silicate, Aluminate, feinteiliges Polyvinylchlorid oder auch Titanoxyd verwendet werden.

Das Verhältnis, in dem die als Dispergiemittel verwendeten Produkte zu den Füllstoffen angewendet werden, kann in weiten Grenzen schwanken. Es können im Gegensatz zu den nach bekannten Methoden

bei der Einlagerung von Füllstoffen verwendeten Dispergiemitteln selbst relativ große Mengen der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Dispergiemittel verwendeten Produkte nicht nur gefahrlos, sondern gegebenenfalls sogar vorteilhaft eingesetzt werden, da diese Produkte selbst zur Füllesteigerung der zu behandelnden Leder beitragen. Überschüsse der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Dispergiemittel verwendeten Produkte können leicht durch Zugabe von Säuren oder in wäßriger Lösung sauer reagierender Verbindungen im Behandlungsbad bzw. im Leder in eine unlösliche Form übergeführt werden.

Die Zugabe der Säuren, z. B. Ameisen- oder Borsäure, oder der in wäßriger Lösung sauer reagierenden Verbindungen, z. B. Chrom-, Aluminium, Zirkon- oder Zirkonysalze, erfolgt vorteilhaft gegen Ende des Einlagerungsprozesses. Die Zugabe kann unterbleiben, wenn die Leder einen so großen Säurevorrat besitzen, daß sie am Ende der Behandlung einen pH-Wert kleiner als 7, vorzugsweise von 3,5 bis 5,5, aufweisen.

In dem Verfahren der deutschen Patentanmeldung C 10760 IVc/28a werden zum Imprägnieren und Füllen von Leder Dispersionen bestimmter Mischpolymerisate im Gemisch mit kondensierbaren Methylolverbindungen des Melamins, Harnstoffs oder ähnlichen Verbindungen verwendet. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden dagegen Leder durch Einlagerung feinteiliger fester Füllstoffe in Gegenwart von Dispergiemitteln gefüllt. Hierbei kommen verfahrensgemäß definierte wasserlösliche und durch Säuren fällbare Dicyandiamid-Formaldehyd-Harze als Dispergiemittel zur Anwendung. Diese wasserlöslichen und durch Säuren fällbaren Dicyandiamidharze werden in Leder lediglich durch Säuren ausgefällt. Hiermit erfolgt ihre Überführung in einen unlöslichen Zustand durch eine vom pH-Wert der Lösung abhängige Löslichkeitserniedrigung. Demgegenüber wird die Überführung der gemäß der deutschen Patentanmeldung C 10760 IV/28a eingesetzten Methylolverbindungen in einen unlöslichen Zustand in Gegenwart von Säuren durch eine chemische Reaktion, nämlich eine Kondensationsreaktion, erzielt. In der Praxis der Lederherstellung sind derartige chemische Reaktionen in technischem Maßstab erheblich schwieriger durchführbar als eine Ablagerung von Substanzen durch Löslichkeitserniedrigung. Das erfindungsgemäße Verfahren hat damit gegenüber dem Verfahren der deutschen Patentanmeldung C 10760 IVc/28a den technischen Vorteil, in technischem Maßstab einfacher und sicherer durchführbar zu sein.

Ein weiterer Vorteil ist ferner die Anwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens auf feinteilige feste Füllstoffe der verschiedensten Art; das Verfahren der deutschen Patentanmeldung C 10760 IVc/28a ist dagegen auf eine bestimmte Gruppe spezieller Polymerisatdispersionen beschränkt. Im übrigen war auch aus der deutschen Patentanmeldung C 10760 IVc/28a nicht abzuleiten, daß die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendenden Dicyandiamidharze als Dispergiemittel bei der Einlagerung feinteiliger fester Füllstoffe in Leder vorteilhaft anwendbar sein würden.

In der deutschen Patentschrift 676 593 wird ein Verfahren zum Imprägnieren von Leder mit Dispersionen von Mineralstoffen in Lösungen von Glyptal-

harzen beschrieben. Die Glyptalharze werden in organischen Lösungsmitteln gelöst angewendet. Demgegenüber betrifft das erfindungsgemäße Verfahren das Füllen von Leder, und es arbeitet in wäßrigem statt organischem Medium. Das Arbeiten in organischem Medium nach der deutschen Patentschrift 676 593 macht außerdem besondere Maßnahmen erforderlich, wie ein Aufräumen oder Mattieren der Leder und zweckmäßig ein Entfernen von Fett und Ölen aus den Ledern. Derartige Maßnahmen sind in dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht erforderlich. Die Leder können hier vielmehr direkt nach der Gerbung, z. B. im Faß, in wäßrigem Medium nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gefüllt werden.

#### Beispiel 1

100 Teile in üblicher Weise chromgegerbter und auf 1,8 mm Stärke gefalzter Rindhaut werden mit 1 Teil Calciumformiat, 0,8 Teilen Natriumkarbonat in 300 Teilen Wasser bei 35° C so neutralisiert, daß der feuchte Lederquerschnitt einen pH-Wert von etwa 5,6 aufweist. Nach kurzem Spülen wird das Leder mit einem Gemisch aus 3 Teilen (Festsubstanz) eines nach Beispiel 1 der amerikanischen Patentschrift 2 737 504 hergestellten Harzes und 3 Teilen Calciumsilicat mit einer Teilchengröße unter 10 Mikron und 150 Teilen Wasser von 60° C 45 Minuten lang gewalkt. Nach dieser Zeit soll die Flotte einen pH-Wert von 5,2 aufweisen. Das Dispergier- und Füllmittel ist dann gut durch das Leder aufgenommen. Es wird in üblicher Weise gefärbt, gelickert und nach dem Pastingverfahren getrocknet. Die erhaltenen Leder weisen gegenüber Reinchromledern eine, besonders in den abfälligen Teilen der Haut, erhöhte Fülle, gute Narbenfestigkeit und einen angenehmen Griff neben gleichmäßiger Färbung auf.

#### Beispiel 2

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben und verwendet ein Harz, das analog hergestellt worden ist, wobei jedoch die Reaktionsmischung zusätzlich vor dem Beginn der Kondensation einen Zusatz von 120 Teilen Isopropylalkohol erhält. Die Kondensationsdauer ist dann bis zum Erreichen der wasserunlöslichen Stufe gegenüber Beispiel 1 auf 5 bis 6 Stunden zu verlängern.

Das erhaltene Leder weist ähnlich verbesserte Eigenschaften wie das nach Beispiel 1 gewonnene auf.

#### Beispiel 3

Man verfährt nach den Angaben des Beispiels 1, verwendet jedoch statt des Calciumsilicats eine handelsübliche, feindisperse Kieselsäure mit einem Primärteilchendurchmesser von 0,02 bis 0,1 Mikron. Es wird ebenfalls ein Leder mit erhöhter Fülle erhalten.

#### Beispiel 4

100 Teile gefalzter chromgarer Kalbfelle werden sorgfältig mit 50° C warmem Wasser gespült und dann mit einer Mischung aus 5,2 Teilen des nachstehend beschriebenen Harzes und 0,4 Teilen handelsüblichem Titandioxyd (Pigment) in 120 Teilen Wasser von 60° C 1 Stunde gewalkt. Nach dieser Zeit ist das Füll- und Dispergiemittel vom Leder gut aufgenommen. Der pH-Wert der Flotte soll 5,0 bis 5,4 betragen. Es wird kurz gespült und mit einem leichten Fettungsmittel in üblicher Weise gefettet.

Die erhaltenen Leder weisen eine erhöhte Fülle und einen festeren Narbenwurf sowie eine hellere Färbung gegenüber reinchromgaren Kalbledern auf. Die Zurichtbarkeit dieser Leder ist sehr gut.

Herstellung des Harzes: 84 Teile Dicyandiamid, 5  
60 Teile Harnstoff und 162 Teile 37%ige Formaldehydlösung (die etwa 10% Methanol enthält) sind in Gegenwart von 72 Teilen dinaphthylmethandisulfosaurem Natrium und 76 Teilen 50%iger, entkalkter, neutraler Sulfitablauge so lange auf 96 bis 98°C 10  
unter Rühren unter Rückfluß erhitzt worden, bis eine Probe des Produktes in Wasser klar löslich ist und mit 1 n-Essigsäure einen starken Niederschlag ergibt.

#### Beispiel 5

Man verfährt nach den Angaben des Beispiels 4, verwendet jedoch statt des Titandioxyds 0,4 Teile feinteiliges Kaolin und 7 Teile eines Harzes, das man auf folgendem Wege erhielt: 84 Teile Dicyandiamid, 20  
28,5 Teile Natriummetabisulfit, 325 Teile 37%iger Formaldehyd und 135 Teile einer etwa 50%igen entkalkten, neutralen Sulfitablauge wurden 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Das nach diesem Verfahren erhaltene Leder weist 25  
ähnlich verbesserte Eigenschaften gegenüber Reinchromleder auf, wie das nach Beispiel 4 gewonnene.

#### Beispiel 6

100 Teile gefalzter lohgarer Schaffelle werden kurz 30  
gespült und dann mit 80 Teilen Wasser von 35°C und 1% eines mittelsulfonylierten Spermöls 10 Minuten gewalkt. Dann wird ein Gemisch aus 4 Teilen (auf Trockensubstanz berechnet) eines Kondensationsproduktes, das, wie im Beispiel 1 angegeben, erhalten worden ist, 4 Teilen (auf Trockensubstanz berechnet) eines feinteiligen Polyvinylchlorids und 2 Teilen eines neutral gestellten Kondensationsproduktes aus Dioxydiphenylsulfon, Formaldehyd und Naphthalinsulfosäure, das z. B. gemäß den Angaben des Beispiels 1 der deutschen Patentschrift 611 671 erhalten worden ist, zugesetzt und das Leder 40  
damit 30 Minuten gewalkt. Dann werden 0,8% wasserfreies Aluminiumsulfat oder 1% Borsäure nachgesetzt und weitere 20 Minuten gewalkt. Der pH- 45

Wert der Flotte und der Leder soll dann zwischen 4 und 5 liegen. Man erhält gut gefüllte, narbenfeste Leder, die wie üblich weiterverarbeitet werden.

#### Patentanspruch:

Verfahren zum Füllen von Leder durch Einlagerung feinteiliger fester Füllstoffe in Gegenwart von Dispergiermitteln, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffe in Gegenwart von solchen wasserlöslichen und durch Säuren fällbaren Produkten als Dispergiermittel, die dadurch erhalten worden sind, daß Dicyandiamid und Formaldehyd, gegebenenfalls in Gegenwart von wasserlöslichen ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder/und wasserlöslichen Mono- oder Polysacchariden oder/und wasserlöslichen Salzen der schwefeligen Säure oder/und anderen mit Oxoverbindungen reagierenden Verbindungen, in schwach alkalischer Lösung kondensiert worden waren unter Zusatz eines wasserlöslichen, dispergierend wirkenden Salzes einer organischen Sulfonsäure vor, während oder nach dieser Kondensation, wobei man die Kondensation höchstens so lange hatte fortschreiten lassen, wie die das angegebene Salz enthaltenden Kondensationsprodukte noch wasserlöslich waren, eingelagert werden und daß die Leder spätestens am Ende der Behandlung einen pH-Wert kleiner als 7 aufweisen, wozu die Leder erforderlichenfalls vor, während oder nach der Einlagerung der Füllstoffe mit einer Säure oder einer in wäßriger Lösung sauer reagierenden Verbindung behandelt werden.

#### In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 676 593, 852 698;  
deutsche Auslegeschrift Nr. 1 000 563;  
deutsche Patentanmeldungen B 31496 IVc/28 a (bekanntgemacht am 13. 9. 1956) und C 10760 IV c/28 a (bekanntgemacht am 25. 10. 1956);  
französische Patentschrift Nr. 1 042 084;  
schweizerische Patentschrift Nr. 314 648;  
britische Patentschrift Nr. 583 096;  
USA.-Patentschrift Nr. 2 737 504;  
Zeitschrift »Das Leder«, 1955, S. 73 bis 80.

THIS PAGE BLANK (USPTO)